

(19)



Europäisches Patentamt

European Patent Office

Office européen des brevets



(11)

EP 0 803 520 A1

(12)

EUROPEAN PATENT APPLICATION

(43) Date of publication:
29.10.1997 Bulletin 1997/44

(51) Int. Cl.⁶: C08F 10/00, C08F 4/64,
C07C 211/65

(21) Application number: 97105878.9

(22) Date of filing: 10.04.1997

(84) Designated Contracting States:
BE DE FR GB NL

(30) Priority: 25.04.1996 DE 19616523

(71) Applicant: BASF AKTIENGESELLSCHAFT
67056 Ludwigshafen (DE)

(72) Inventors:
• Kristen, Marc Oliver, Dr.
67117 Limburgerweg (DE)

• Görtz, Hans-Helmut, Dr.
67251 Freinsheim (DE)
• Deelmann, Berth-Jan, Dr.
4102 XD Culemborg (NL)
• Lappert, Michael Franz, Prof. Dr.
Brighton BN 16WL (GB)
• Leung, Wing-Por, Prof. Dr.
Shatin, New Territories (HK)
• Lee, Hung-Kay, Dr.
Kowloon (HK)

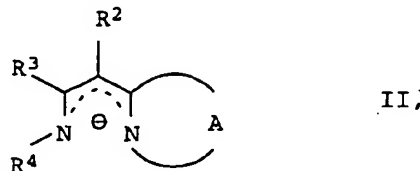
(54) Polymerization catalysts containing beta-diketiminato-ligands

(57) Übergangsmetallkomplexe der allgemeinen Formel I



in der die Variablen die folgende Bedeutung haben:

- M Titan, Zirkonium, Hafnium, Vanadium, Niob, Tantal oder ein Seltenerdmetall,
- X Fluor, Chlor, Brom, Iod, Wasserstoff, C₁-C₁₀-Alkyl, C₆-C₁₅-Aryl oder OR¹,
- R¹ C₁-C₁₀-Alkyl, C₆-C₁₅-Aryl, Alkylaryl, Arylalkyl, Fluoralkyl oder Fluoraryl mit jeweils 1 bis 10 C-Atomen im Alkylrest und 6 bis 20 C-Atomen im Arylrest,
- m 1 oder 2,
- n für den Fall, daß M Titan, Zirkonium oder Hafnium bedeutet, eine Zahl 4-m, oder, für den Fall, daß M Vanadium, Niob oder Tantal bedeutet, eine Zahl 5-m, oder, für den Fall, daß M ein Seltenerdmetall bedeutet, eine Zahl 3-m, und
- L ein Ligand der allgemeinen Formel II



wobei

- A ein Brückenglied, welches zusammen mit dem Stickstoff- und Kohlenstoffatom, an das es gebunden ist, einen fünf- oder sechsgliedrigen, gegebenenfalls substituierten, aromatischen Ring bildet, welcher noch zwei weitere Heteroatome aus der Gruppe Sauerstoff, Schwefel und Stickstoff enthalten kann und mit einem weiteren zwei-, drei- oder vierkernigen iso- oder heteroaromatischen System anelliert sein kann,
- R² Wasserstoff, C₁-C₁₀-Alkyl, C₆-C₁₅-Aryl, Tri-(C₁-C₁₀)alkylsilyl oder Tri-(C₆-C₁₅)arylsilyl,
- R³ C₆-C₁₅-Aryl-, C₆-C₁₅-Fluoraryl-, C₁-C₁₀-Alkyl- oder C₁-C₁₀-Fluoralkylreste, welche kein Wasserstoff am α-C-Atom tragen und
- R⁴ Wasserstoff, C₁-C₁₀-Alkyl, C₆-C₁₅-Aryl, Tri-(C₁-C₁₀)alkylsilyl oder Tri-(C₆-C₁₅)arylsilyl

bedeuten.

EP 0 803 520 A1

Beschreibung

Gegenstand der vorliegenden Erfindung sind Übergangsmetallkomplexe der allgemeinen Formel I



I,

in der die Variablen die folgende Bedeutung haben:

M Titan, Zirkonium, Hafnium, Vanadium, Niob, Tantal oder ein Seltenerdmetall,

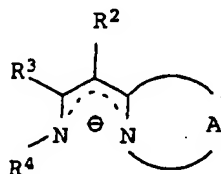
X Fluor, Chlor, Brom, Iod, Wasserstoff, C₁-C₁₀-Alkyl, C₆-C₁₅-Aryl oder OR¹,

R¹ C₁-C₁₀-Alkyl, C₆-C₁₅-Aryl, Alkylaryl, Arylalkyl, Fluoralkyl oder Fluoraryl mit jeweils 1 bis 10 C-Atomen im Alkylrest und 6 bis 20 C-Atomen im Arylrest,

m 1 oder 2,

n für den Fall, daß M Titan, Zirkonium oder Hafnium bedeutet, eine Zahl 4-m, oder, für den Fall, daß M Vanadium, Niob oder Tantal bedeutet, eine Zahl 5-m, oder, für den Fall, daß M ein Seltenerdmetall bedeutet, eine Zahl 3-m, und

L ein Ligand der allgemeinen Formel II



II,

wobei

A ein Brückenglied, welches zusammen mit dem Stickstoff- und Kohlenstoffatom, an das es gebunden ist, einen fünf- oder sechsgliedrigen, gegebenenfalls substituierten, aromatischen Ring bildet, welcher noch zwei weitere Heteroatome aus der Gruppe Sauerstoff, Schwefel und Stickstoff enthalten kann und mit einem weiteren zwei-, drei- oder vierkernigen iso- oder heteroaromatischen System anelliert sein kann,

R² Wasserstoff, C₁-C₁₀-Alkyl, C₆-C₁₅-Aryl, Tri-(C₁-C₁₀)alkylsilyl oder Tri-(C₆-C₁₅)arylsilyl,

R³ C₆-C₁₅-Aryl oder C₁-C₁₀-Alkylreste, welche kein Wasserstoff am α-C-Atom tragen und

R⁴ Wasserstoff, C₁-C₁₀-Alkyl, C₆-C₁₅-Aryl, Tri-(C₁-C₁₀)alkylsilyl oder Tri-(C₆-C₁₅)arylsilyl

bedeuten.

Weiterhin betrifft die Erfindung ein Verfahren zur Herstellung der Übergangsmetallkomplexe, β-Diketimine, deren Anionen als Liganden für die Übergangskomplexe dienen, die Verwendung der Übergangsmetallkomplexe als Katalysatoren zur Polymerisation von Olefinen, ein Verfahren zur Herstellung von Polymerisaten mit Hilfe dieser Übergangsmetallkomplexe, die Verwendung der Polymerisate zur Herstellung von Fasern, Folien und Formkörpern sowie solche Fasern, Folien und Formkörper selbst.

Übergangsmetallkomplexe von Elementen der 4. Nebengruppe des Periodensystems werden seit langem als Katalysatoren zur Olefinpolymerisation eingesetzt. Bekannt sind beispielsweise Zieglerkatalysatoren und Metallocen-katalysatoren (s. z.B. Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry, 5. Aufl., Vol. A21, S. 502-504 (1992)). Auch Übergangsmetallkomplexe mit anderen Ligandensystemen wurden als Katalysatoren verwendet wie Azaallyl- (WO 95/33776) und β-Diketiminatkomplexe (J. Organometall. Chem., 500, 203-217 (1995)). Die bekannten Katalysatorsysteme lassen jedoch bezüglich ihrer Produktspezifität, insbesondere hinsichtlich der Kettenlänge der Polymerisate, noch zu wünschen übrig.

Aufgabe der vorliegenden Erfindung war es daher, neue Übergangsmetallkomplexe zur Verfügung zu stellen, die

sich als Katalysatoren zur Olefinpolymerisation eignen und die Nachteile der bekannten Katalysatoren überwinden.

Demgemäß wurden die eingangs genannten Übergangsmetallkomplexe gefunden.

Außerdem wurde ein Verfahren zur Herstellung der Übergangsmetallkomplexe, β -Diketimine, deren Anionen als Liganden für die Übergangskomplexe dienen, die Verwendung der Übergangsmetallkomplexe als Katalysatoren zur Polymerisation von Olefinen, ein Verfahren zur Herstellung von Polymerisaten mit Hilfe dieser Übergangsmetallkomplexe, die Verwendung der Polymerisate zur Herstellung von Fasern, Folien und Formkörpern sowie solche Fasern, Folien und Formkörper selbst gefunden.

Unter den Übergangsmetallen M in der allgemeinen Formel I sind die Elemente der 4. Nebengruppe des Periodensystems bevorzugt, besonders bevorzugt ist Zirkonium.

Als Liganden X sind besonders die Halogene Fluor, Chlor, Brom und Iod zu nennen, besonders bevorzugt ist Chlor. Unter den C_1 - C_{10} -Alkylresten kommen besonders Methyl, Ethyl, Propyl und Butyl in Betracht. Bevorzugter C_6 - C_{15} -Arylrest ist der Phenylrest.

Die Zahlen m und n ergänzen sich jeweils zur Wertigkeit des jeweiligen Übergangsmetallzentralatoms. Die Bedeutung von m ist bevorzugt 1, da Übergangsmetallkomplexe mit einem β -Diketiminatliganden besonders gute katalytische Aktivität zeigen. Dies gilt insbesondere für die Metallkomplexe von Titan und Zirkonium. Bei der Herstellung der Übergangsmetallkomplexe wird jedoch meist erst ein Komplex mit $m = 2$ erhalten, der dann in einer Komproportionierungsreaktion mit MX_{n+m} zum Komplex L_1MX_n umgesetzt wird.

Als Reste R^2 im Liganden L der allgemeinen Formel II kommen beispielsweise die Alkylreste Methyl, Ethyl, n-Propyl, Isopropyl, n-Butyl, Isobutyl, sec-Butyl, tert-Butyl sowie die verschiedenen Isomeren von Pentyl, Hexyl, Heptyl, Octyl, Nonyl und Decyl in Betracht.

Weiterhin kommen als R^2 C_6 - C_{15} -Arylreste, insbesondere unsubstituierte oder mit Alkylresten aus der oben genannten Gruppe substituierte Phenyl- oder Naphthylreste, in Betracht.

Als weitere Reste R^2 sind Wasserstoff, Triphenylsilyl und Trimethylsilyl zu nennen.

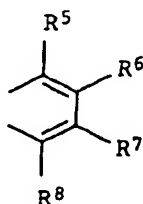
Als Reste R^3 kommen insbesondere unsubstituierte oder mit Methyl, Ethyl oder Halogen substituierte Phenylreste in Betracht, besonders bevorzugt p-Methylphenyl und Pentafluorphenyl. Unter den C_1 - C_{10} -Alkylresten, die kein Wasserstoffatom am α -C-Atom tragen, ist besonders tert-Butyl zu nennen.

Als Reste R^4 kommen die gleichen Reste in Betracht, wie sie für R^2 genannt wurden, vorzugsweise Trialkylsilyl- oder Triarylsilylreste, besonders bevorzugt Trimethylsilyl.

Das Brückenglied A ergänzt die Gruppierung $>C=N-$ zu einem fünf- oder sechsgliedrigen Ringsystem. Dieses Ringsystem kann noch zwei weitere Heteroatome tragen, so daß beispielsweise Ringsysteme aus der Pyridin-, Pyridazin-, Pyrimidin-, Pyrazin-, Triazin-, Pyrrol-, Pyrazol-, Thiazol- oder Oxazolreihe vorliegen. Diese Ringsysteme können noch mit einem weiteren zwei-, drei- oder vierkernigen iso- oder heteroaromatischen System anelliert sein, so daß beispielsweise Ringsysteme aus der Indol-, Indazol-, Chinolin-, Isochinolin- oder Chinazolinreihe vorliegen.

Vorzugsweise ergänzt das Brückenglied A die Gruppierung $>C=N-$ zu einem Pyridin-, Chinolin- oder Isochinolin-ringsystem.

Bevorzugt sind Übergangsmetallkomplexe, in denen A ein Brückenglied der allgemeinen Formel III



III

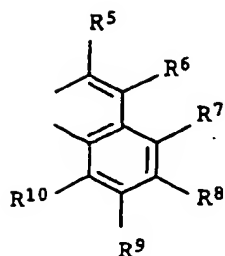
bedeutet, in der die Substituenten

R^5, R^6, R^7, R^8 Wasserstoff, C_1 - C_{10} -Alkyl, C_6 - C_{15} -Aryl oder entsprechende über Sauerstoff, Schwefel, Stickstoff oder Phosphor gebundene Substituenten, Nitro oder Nitroso

bedeuten.

Die Substituenten R^5, R^6, R^7 und R^8 sind vorzugsweise Wasserstoff. Als Alkyl- und Arylreste kommen z.B. die unter R^2 genannten Reste in Betracht. Weiterhin kommen Substituenten in Betracht, bei denen Wasserstoff oder die oben genannten Alkyl- oder Arylreste über Sauerstoff, Schwefel, Stickstoff oder Phosphor gebunden sind wie Alkoxy, Alkylthio, Monoalkylamino, Dialkylamino, Dialkylphosphino, Aryloxy, Arylthio, Monoarylamino, Diarylamino oder Diarylphosphino.

Bevorzugt sind auch Übergangsmetallkomplexe, in denen A ein Brückenglied der allgemeinen Formel IV

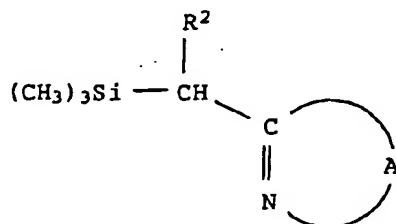


IV

bedeutet, in der die Substituenten R^5 , R^6 , R^7 und R^8 die oben genannte Bedeutung und R^9 und R^{10} ebenfalls diese Bedeutung haben.

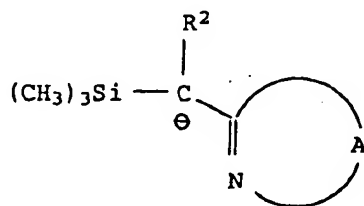
Für die Substituenten R^9 und R^{10} gelten die gleichen Bevorzugungen wie sie für die Reste R^5 und R^8 genannt wurden.

Zur Herstellung der erfindungsgemäßen Übergangsmetallkomplexe wurde ein Verfahren gefunden, welches dadurch gekennzeichnet ist, daß man eine Verbindung der allgemeinen Formel V



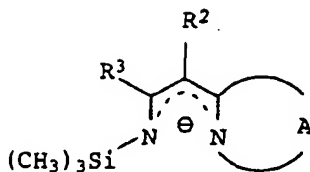
V

mit einer starken Base in das Anion Va



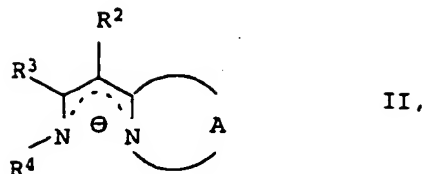
Va

überführt, mit einem Nitril R^3 -CN zum Anion IIa



IIa,

umsetzt, gewünschtenfalls die Schutzgruppe $(CH_3)_3Si$ - durch Umsetzung mit einer Verbindung R^4 -Halogen ersetzt und das so erhaltene Anion II



10 mit Übergangsmetallverbindungen der Formel MX_{m+n} umgesetzt.

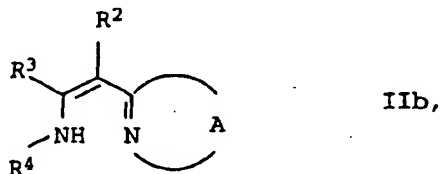
Die Ausgangsverbindungen V können in bekannter Weise erhalten werden. Die Herstellung ist z.B. in J. Chem. Soc., Dalton Trans. 1990, 1161, beschrieben.

15 Als starke Base zur Überführung von V in das Anion Va kann z.B. Butyl-Lithium dienen. (Das Gegenion, in diesem Fall Li^{\oplus} , wurde aus Gründen der Übersichtlichkeit im Formelschema nicht aufgeführt).

Die Reaktionsbedingungen sind an sich nicht kritisch.

Als besonders geeignet hat sich die Herstellung in einem Hexan-Diethylether-Gemisch als Lösungsmittel bei ca. 20°C unter einer Schutzgasatmosphäre aus Stickstoff oder Argon erwiesen.

20 Durch Protonierung, z.B. in Gegenwart von Wasser, lassen sich aus den Anionen II die β -Diketimine der allgemeinen Formel IIb



30 in der die Variablen die oben genannte Bedeutung haben, erhalten. Diese β -Diketimine sind lagerstabil und stellen wertvolle Zwischenprodukte zur Herstellung der erfindungsgemäßen Übergangsmetallkomplexe dar.

Die erfindungsgemäßen Übergangsmetallkomplexe finden Verwendung als Katalysatoren zur Polymerisation von Olefinen.

35 Bevorzugte polymerisierbare Olefine sind Ethylen, Propylen, But-1-en, Pent-1-en, Hex-1-en, Oct-1-en sowie Mischungen dieser Olefine.

Das erfindungsgemäße Verfahren zur Herstellung von Polymerisaten von C_2 - C_{10} -Alk-1-enen bei Drücken von 0,5 bis 3000 bar und Temperaturen von -50 bis 300°C unter Verwendung eines Katalysatorsystems ist dadurch gekennzeichnet, daß das Katalysatorsystem als aktive Bestandteile

40 a) Übergangsmetallkomplexe gemäß der Formel I



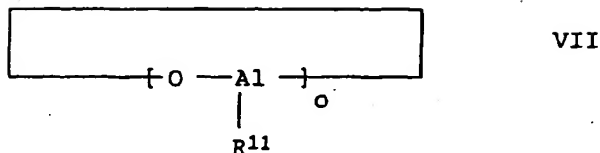
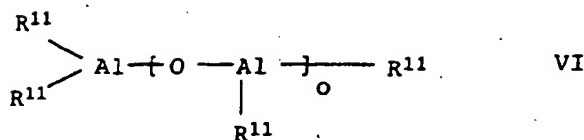
I,

und

45 b₁) eine offenkettige oder cyclische Alumoxanverbindung der allgemeinen Formeln VI oder VII

50

55



in der R¹¹ eine C₁-C₄-Alkylgruppe bedeutet und o für eine Zahl von 5 bis 30 steht und/oder

b₂) kationenbildende Verbindungen enthält.

Der Rest R¹¹ bedeutet bevorzugt Methyl oder Ethyl, o steht bevorzugt für eine Zahl von 10 bis 25.

Die Herstellung der oligomeren Alumoxanverbindungen erfolgt üblicherweise durch Umsetzung einer Lösung von Trialkylaluminium mit Wasser und ist u.a. in der EP-A 284 708 und der US-A 4 794 096 beschrieben.

In der Regel liegen die dabei erhaltenen oligomeren Alumoxanverbindungen als Gemische unterschiedlich langer, sowohl linearer als auch cyclischer Kettenmoleküle vor, so daß m als Mittelwert anzusehen ist. Die Alumoxanverbindungen können auch im Gemisch mit anderen Metallalkylen, bevorzugt mit Aluminiumalkylen, vorliegen.

Es hat sich als vorteilhaft erwiesen, die erfindungsgemäßen Übergangsmetallkomplexe und die oligomere Alumoxanverbindung in solchen Mengen zu verwenden, daß das atomare Verhältnis zwischen Aluminium aus der oligomeren Alumoxanverbindung und dem Übergangsmetall im Bereich von 10:1 bis 10⁶:1, insbesondere im Bereich von 10:1 bis 10⁴:1, liegt.

Geeignete kationenbildende Verbindungen sind insbesondere starke, neutrale Lewisäuren, ionische Verbindungen mit lewis sauren Kationen und ionische Verbindungen mit Brönsted-Säuren als Kation.

Als starke, neutrale Lewisäuren sind Verbindungen der allgemeinen Formel VII



bevorzugt, in der

M¹ ein Element der III. Hauptgruppe des Periodensystems bedeutet, insbesondere B, Al oder Ga, vorzugsweise B,

X¹, X² und X³ für Wasserstoff, C₁- bis C₁₀-Alkyl, C₆- bis C₁₅-Aryl, Alkylaryl, Arylalkyl, Halogenalkyl oder Halogenaryl mit jeweils 1 bis 10 C-Atomen im Alkylrest und 6 bis 20 C-Atome im Arylrest oder Fluor, Chlor, Brom oder Jod stehen, insbesondere für Halogenaryle, vorzugsweise für Pentafluorphenyl.

Besonders bevorzugt sind Verbindungen der allgemeinen Formel VII, in denen X¹, X² und X³ gleich sind, vorzugsweise Tris(pentafluorphenyl)boran.

Als ionische Verbindungen mit lewis sauren Kationen sind Verbindungen der allgemeinen Formel VIII



geeignet, in denen

Y ein Element der I. bis VI. Hauptgruppe oder der I. bis VIII. Nebengruppe des Periodensystems bedeutet, Q₁ bis Q_j für einfach negativ geladene Reste wie C₁- bis C₂₈-Alkyl, C₆- bis C₁₅-Aryl, Alkylaryl, Arylalkyl, Halogen-

alkyl, Halogenaryl mit jeweils 6 bis 20 C-Atomen im Aryl- und 1 bis 28 C-Atome im Alkylrest, C₁- bis C₁₀-Cycloalkyl, welches gegebenenfalls mit C₁- bis C₁₀-Alkylgruppen substituiert sein kann, Halogen, C₁- bis C₂₈-Alkoxy, C₆- bis C₁₅-Aryloxy, Silyl- oder Mercaptylgruppen

- a für ganze Zahlen von 1 bis 6 steht
 5 z für ganze Zahlen von 0 bis 5
 d der Differenz a-z entspricht, wobei d jedoch größer oder gleich 1 ist.

Besonders geeignet sind Carboniumkationen, Oxoniumkationen und Sulfoniumkationen sowie kationische Übergangsmetallkomplexe. Insbesondere sind das Triphenylmethylkation, das Silberkation und das 1,1'-Dimethylferrocenylkation zu nennen. Bevorzugt besitzen sie nicht koordinierende Gegenionen, insbesondere Borverbindungen, wie sie auch in der WO 91/09882 genannt werden, bevorzugt Tetrakis(pentafluorophenyl)borat.

Ionische Verbindungen mit Brönsted-Säuren als Kationen und vorzugsweise ebenfalls nicht koordinierende Gegenionen sind in der WO 91/09882 genannt, bevorzugtes Kation ist das N,N-Dimethylanilinium.

Die Menge an kationenbildenden Verbindungen beträgt bevorzugt 0,1 bis 10 Äquivalente, bezogen auf den Übergangsmetallkomplex I.

Als Lösungsmittel für diese Katalysatorsysteme werden übliche aromatische Kohlenwasserstoffe eingesetzt, bevorzugt mit 6 bis 20 C-Atomen, insbesondere Xylole und Toluol sowie deren Mischungen.

Bei der Herstellung der Polymerisate von C₂- bis C₁₀-Alk-1-enen kann auch ein geträgertes Katalysatorsystem eingesetzt werden. Geeignete Trägermaterialien sind beispielsweise Kieselgele, bevorzugt solche der Formel SiO₂ · a Al₂O₃, worin a für eine Zahl im Bereich von 0 bis 2 steht, vorzugsweise 0 bis 0,5; dies sind also Alumosilikate oder Siliciumdioxid. Vorzugsweise weisen die Träger einen Teilchendurchmesser im Bereich von 1 bis 200 µm auf, insbesondere von 30 bis 80 µm. Derartige Produkte sind im Handel erhältlich, z.B. Silica Gel 332 der Fa. Grace.

Unter Polymerisaten von C₂- bis C₁₀-Alk-1-enen sind Homo- oder Copolymerisate von C₂- bis C₁₀-Alk-1-enen, insbesondere von C₂- bis C₆-Alk-1-enen zu verstehen. Bevorzugt sind Homopolymerisate des Ethylens oder des Propylens und Copolymerisate von Ethylen und Propylen, Ethylen und But-1-en, Ethylen und Pent-1-en, Ethylen und Hex-1-en sowie Propylen und But-1-en, Propylen und Pent-1-en wie auch Propylen und Hex-1-en. Der Anteil an Comonomeren kann dabei bis zu 50 Gew.-%, insbesondere bis zu 30 Gew.-% betragen.

Das erfindungsgemäße Verfahren kann sowohl in Lösung, in einer Suspension, in der Gasphase oder aber als Substanzpolymerisation durchgeführt werden. Bevorzugt wird das Verfahren zur Herstellung der Polymerisate von C₂- bis C₁₀-Alk-1-enen in der Gasphase durchgeführt. Die Polymerisationsbedingungen sind an sich unkritisch; Drücke von 0,5 bis 3000 bar, bevorzugt von 1 bis 80 bar und Temperaturen von -50 bis +300°C, bevorzugt von 0 bis 150°C haben sich als geeignet erwiesen. Die Polymerisation kann in Anwesenheit von üblichen Reglern, beispielsweise Wasserstoff oder C₂-C₆-Alk-1-enen und in üblichen Polymerisationsreaktoren durchgeführt werden.

Bei einem bevorzugten Verfahren zur Herstellung von Homopolymerisaten von C₂- bis C₁₀-Alk-1-enen geht man so vor, daß die aktiven Bestandteile des Katalysatorsystems in Toluol bei Temperaturen im Bereich von 0 bis 140°C vorgelegt werden.

Hierzu wird dann über einen Zeitraum von 0,5 bis 12 Stunden das C₂- bis C₁₀-Alk-1-en bei einem Druck von 1 bis 60 bar aufgepreßt. Die Aufarbeitung der Polymerisate erfolgt dann nach üblichen Methoden.

Das erfindungsgemäße Verfahren zur Herstellung von Polymerisaten von C₂- bis C₁₀-Alk-1-enen zeichnet sich durch geringen verfahrenstechnischen Aufwand aus.

Die nach dem erfindungsgemäßen Verfahren hergestellten Polymerisate von C₂- bis C₁₀-Alk-1-enen weisen ein ausgewogenes Eigenschaftsprofil auf. Die Polymerisate zeigen insbesondere sehr hohe Molekulargewichte und eignen sich insbesondere zur Herstellung von Fasern, Folien und Formkörpern.

45 Beispiele

Beispiel 1

Synthese von [Li{N(SiMe₃)C(Ph)C(H)(C₅H₄N-2))}]₂

50 [Li{CH(SiMe₃)(C₅H₄N-2))}]₂ wurde dargestellt, indem 5,13 g (31 mmol) CH₂(SiMe₃)(C₅H₄N-2) bei Zimmertemperatur zu einer Lösung von n-Butyl-Lithium (32 mmol) in 20 ml Hexan und 20 ml Diethylether gegeben wurden. Nach Rühren des Reaktionsgemisches für 30 min bei Zimmertemperatur wurde die Suspension mit 35 ml Diethylether verdünnt. Es wurden 3,3 ml (32 mmol) Benzonitril tropfenweise bei Zimmertemperatur dazugegeben. Das Reaktionsgemisch wurde für 16 h gerührt, dann wurden die flüchtigen Bestandteile im Vakuum entfernt. Der Rückstand wurde bei 50°C im Vakuum getrocknet. Kristalle wurden durch langsames Abkühlen einer heißen Hexanlösung (50 ml) auf 0°C erhalten.

Ausbeute: 2,89 g (34 %)

^1H NMR (360 MHz, C_6D_6): δ 8.05 (m, 1H, py), 7.90 (d, $J=7.4$ Hz, 2H, Ph), 7.29 (t, $J=7.4$, 2H, pH), 7.20 (d, $J=7.2$, 1H, py), 6.99 (t, $J=7.8$, 1H, pH), 6.73 (d, $J=7.9$ Hz, 1H, py), 6.41 (ps, t, 1H, py), 6.24 (s, 1H, CH), -0.02 (s, 9H, SiMe_3).

^{13}C NMR (62.9 MHz, $\text{C}_6\text{D}_6/\text{C}_6\text{D}_6$): δ 165.3 (NCPh), 160.5, 148.5, 147.2, 137.3, 129.2, 128.2, 127.9, 124.1 und 117.6 (aryl C), 107.1 (CH), 2.5 (SiMe_3).

Beispiel 2

Synthese von $[\text{Li}(\text{N}(\text{SiMe}_3)\text{C}(\text{Ph})\text{C}(\text{SiMe}_3)(\text{C}_5\text{H}_4\text{N}-2))]_2$

$[\text{Li}(\text{C}(\text{SiMe}_3)_2(\text{C}_5\text{H}_4\text{N}-2))]_2$ wurde dargestellt, indem 8,0 ml (7,4 g, 31 mmol) $\text{CH}(\text{SiMe}_3)_2(\text{C}_5\text{H}_4\text{N}-2)$ bei Zimmertemperatur zu einer Lösung von n-Butyl-Lithium (32 mmol) in 20 ml Hexan und 50 ml Diethylether gegeben wurden. Das Reaktionsgemisch wurde für 1 h bei Zimmertemperatur gerührt. Es wurden 3,2 ml (31 mmol) Benzonitril tropfenweise bei Zimmertemperatur dazugegeben. Das Reaktionsgemisch wurde für 15 h gerührt, dann wurden die flüchtigen Bestandteile im Vakuum entfernt. Der Rückstand wurde in 50 ml Hexan suspendiert, auf -30°C gekühlt und dann auf einer Fritte gesammelt. Das Produkt wurde mit 30 ml Pentan gewaschen.

Ausbeute: 7,37 g (68 %)

^1H NMR (250 MHz, $\text{C}_4\text{D}_8\text{O}$): δ 8.13 (ddd, $J=5.2$, 2.0, 0.9 Hz, 1H, py), 7.38 (ddd, $J=8.3$, 7.1, 2.0 Hz, 1H, py), 7.33-7.29 (m, 2H, Ph), 7.18-7.15 (m, Ph), 7.11 (dt, $J=8.3$, 1.0 Hz, 1H, py), 6.68 (ddd, $J=7.1$, 5.2, 1.2 Hz, 1H, py), -0.36 (s, 9H, SiMe_3), -0.41 (s, 9H, SiMe_3).

^{13}C NMR (62.9 MHz, $\text{C}_4\text{D}_8\text{O}$): δ 174.2 (NCPh), 167.0, 151.5, 146.4, 135.0, 130.8, 127.6, 127.2, 125.8 und 115.7 (aryl C), 99.0 (CSiMe_3), 3.8 (SiMe_3).

Beispiel 3

Synthese von $[\text{Li}(\text{N}(\text{SiMe}_3)\text{C}(\text{Ph})\text{C}(\text{SiMe}_3)(\text{C}_5\text{H}_6\text{N}-2))]_2$

$\text{CH}_2(\text{SiMe}_3)(\text{C}_5\text{H}_6\text{N}-2)$ (0,9 ml, 4,1 mmol) wurden bei 0°C tropfenweise zu einer Lösung von n-Butyl-Lithium (2,5 ml, 4,0 mmol) in Hexan, verdünnt mit 5 ml Diethylether gegeben. Die Lösung wurde für 30 min bei Zimmertemperatur gerührt; dann wurden 0,5 ml (4,0 mmol) SiMe_3Cl dazugegeben. Nach 15 stündigem Rühren bei Zimmertemperatur wurde die Suspension filtriert und mit 2,4 ml (3,8 mmol) n-Butyl-Lithium bei 0°C versetzt. Die Lösung wurde für 15 min bei Zimmertemperatur gerührt, dann wurden 0,4 ml (3,9 mmol) Benzonitril bei 0°C zugegeben. Nach dem das Reaktionsgemisch für 15 h gerührt wurde, wurden die flüchtigen Bestandteile im Vakuum entfernt und der Rückstand für 30 min bei 50°C im Vakuum getrocknet. Der Rückstand wurde zweimal mit je 10 ml Hexan gewaschen.

Ausbeute: 1,02 g (64 %)

^1H NMR (250 MHz, $\text{C}_4\text{D}_8\text{O}$): δ 7.80 (t, $J=9.0$ Hz, 2H, qui), 7.60 (dd, $J=7.9$, 1.2 Hz, 1H, Ph), 7.45 (m, 1H, Ph), 7.34 (m, 3H, aryl H), 7.20 (m, 4H, aryl H), -0.32 (s, 9H, SiMe_3), -0.38 (s, 9H, SiMe_3).

^{13}C NMR (62.9 MHz, $\text{C}_4\text{H}_8\text{O}$): δ 174.8, (NCPh), 167.7, 151.2, 148.6, 133.7, 130.9, 128.5, 128.0, 127.7, 127.5, 127.4, 126.8, 125.9 und 123.2 (aryl C), 100.6 (CSiMe_3), 4.1 (SiMe_3), 3.8 (SiMe_3).

Beispiel 4

Synthese von $\text{Zr}(\text{N}(\text{SiMe}_3)\text{C}(\text{Ph})\text{C}(\text{H})(\text{C}_5\text{H}_4\text{N}-2))_2\text{Cl}_2$

Eine Lösung von 2,38 g (4,34 mmol) der Beispielverbindung 1 in 12 ml THF wurde zu einer Lösung von 0,99 g (4,25 mmol) ZrCl_4 in 60 ml THF bei 0°C gegeben. Das Reaktionsgemisch ließ man auf Zimmertemperatur erwärmen, dann 15 h rühren und anschließend 1,5 h refluxieren. Die flüchtigen Bestandteile wurden im Vakuum entfernt und der Rückstand mit 10 ml Hexan, 50 ml Diethylether und Dichlormethan (2x25 ml) extrahiert. Die vereinigten Extrakte wurden auf 50 ml konzentriert und anschließend auf -30°C gekühlt. Die so erhaltenen Kristalle wurden mit 5 ml Hexan gewaschen. Ausbeute: 1,58 g (53 %).

^1H NMR (360 MHz, C_6D_6): δ 9.04 (d, $J=6.0$ Hz, 2H, py), 7.66 (d, $J=7.2$ Hz, 4H, Ph), 7.1-7.0 (m, 6H, Ph), 6.77 (t, $J=7.7$ Hz, 2H, py), 6.35 (d, $J=7.9$ Hz, 2H, py), 6.30 (t, $J=6.6$, 2H, py), 6.05 (s, 2H, CH), 0.21 (s, 18H, SiMe_3).

^{13}C NMR (62.9 MHz, C_6D_6): δ 155.0 (NCPh), 154.2, 149.8, 141.2, 138.0, 129.2, 128.8, 127.9, 123.3 und 120.2 (aryl C), 111.2 (CH), 3.1 (SiMe_3).

Beispiel 5

Synthese von $\text{Zr}\{\text{N}(\text{SiMe}_3)\text{C}(\text{Ph})\text{C}(\text{SiMe}_3)(\text{C}_5\text{H}_4\text{N}-2)\}_2\text{Cl}_2$

5 Zu einer Lösung von 1,33 g (5,71 mmol) ZrCl_4 in 60 ml Diethylether wurden 3,86 g (5,70 mmol) der Beispiolverbindung 2 gegeben. Das Reaktionsgemisch wurde für 16 h gerührt, dann wurden die flüchtigen Bestandteile im Vakuum entfernt. Der Rückstand wurde mit 2x50 ml Dichlormethan extrahiert und zweimal abfiltriert. Die flüchtigen Bestandteile wurden im Vakuum entfernt und der Rückstand aus 50 ml Toluol bei -30°C umkristallisiert.

Ausbeute: 1,32 g (1,57 mmol).

10 Durch Konzentration der Mutterlauge wurden weitere 1,13 g Produkt erhalten.

Gesamtausbeute: 2,45 g (54 %).

^1H NMR (360 MHz, C_6D_6): δ 8.59-8.58 (m, 2H, py), 7.68 (d, $J=5.7$ Hz, 2H, Ph), 7.63 (d, $J=6.6$ Hz, 2H, Ph), 7.28 (d, $J=8.1$ Hz, 2H, py), 7.12 (m, 6H, Ph), 6.87 (td, $J=7.7$ Hz, 1.7 Hz, 2H, py), 6.00 (t, $J=6.0$ Hz, 2H, py), 0.03 (s, 18H, SiMe_3), 0.01 (s, 18H, SiMe_3).

15 ^{13}C NMR (62.9 Hz, C_6D_6): δ 165.0 (NCPH), 162.9, 149.8, 143.4, 137.9, 130.4, 129.3, 128.6, 128.4, 128.3, 127.9, 127.0 und 125.8 (aryl C), 118.6 und 118.3 (CSiMe₃), 4.3 und 2.3 (SiMe₃).

Beispiel 6

20 Synthese von $\text{Zr}\{\text{N}(\text{SiMe}_3)\text{C}(\text{Ph})\text{C}(\text{SiMe}_3)(2-\text{C}_9\text{H}_6\text{N})\}_2\text{Cl}_2$

Zu einer Suspension von 0,5 g (2,2 mmol) ZrCl_4 in 50 ml Diethylether wurden 1,7 g (4,3 mmol) der Beispiolverbindung 3 gegeben. Das Reaktionsgemisch wurde für 3 h gerührt, dann wurden die flüchtigen Bestandteile im Vakuum entfernt. Der Rückstand wurde mit 45 ml warmem Toluol extrahiert und abfiltriert. Das Filtrat wurde im Vakuum bis zur Trockene eingedunstet und der Rückstand mit 25 ml Hexan extrahiert. Der Feststoff wurde aus einem Gemisch von Dichlormethan und Diethylether (1:1, v:v) umkristallisiert.

Ausbeute: 0,78 g (37 %).

30 ^1H NMR (360 MHz, C_6D_6): δ 8.82 (d, $J=8.3$ Hz, 2H, qui), 8.28 (d, $J=8.4$ Hz, 2H, qui), 7.80 (d, $J=6.9$ Hz, 2H, Ph), 7.54 (d, $J=8.6$ Hz, 2H, Ph), 7.26-7.17 (m, 8H, Ph und qui), 6.77-6.75 (m, 2H, qui), 6.60-6.57 (m, 4H, qui), 0.09 (s, 18H, SiMe_3), 0.08 (s, 18H, SiMe_3).

^{13}C NMR (62.9 MHz, $\text{C}_6\text{D}_6/\text{C}_6\text{H}_6$): δ 166.5 (NCPH), 163.5, 145.8, 142.8, 138.7, 135.1, 131.5, 130.7, 129.8, 127.3, 126.9, 126.5, 124.9, 119.5 und 118.4 (aryl C), 104.9 (CSiMe₃), 3.9 und 2.6 (SiMe₃).

35 Beispiel 7

Synthese von $\text{Zr}\{\text{N}(\text{SiMe}_3)\text{C}(\text{Ph})\text{C}(\text{SiMe}_3)(2-\text{C}_9\text{H}_6\text{N})\}\text{Cl}_3$

40 Zu einer Suspension von 0,63 g (2,7 mmol) ZrCl_4 in 35 ml Toluol wurden 2,16 g (2,57 mmol) der Beispiolverbindung 5 gegeben. Das Reaktionsgemisch wurde für 16 h gerührt, dann wurden die flüchtigen Bestandteile im Vakuum entfernt. Der Rückstand wurde mit 20 ml Hexan extrahiert.

Ausbeute: 1,73 g (3,22 mmol), 63 %).

45 ^1H NMR (360 MHz, CD_2Cl_2): δ 8.88 (d, $J=5.4$ Hz, 1H, py), 8.36 (t, $J=8.1$ Hz, 1H, py), 7.29 (d, $J=8.1$ Hz, 1H), 7.73-7.42 (6H, Ph und py), -0.09 (s, 9H, SiMe₃), -0.28 (s, 9H, SiMe₃).

Beispiel 8

50 Synthese von $\text{Zr}\{\text{N}(\text{SiMe}_3)\text{C}(\text{Ph})\text{C}(\text{SiMe}_3)(2-\text{C}_9\text{H}_6\text{N})\}\text{Cl}_3$

Zu einer Suspension von 0,39 g (1,67 mmol) ZrCl_4 in 25 ml Dichlormethan wurden 1,53 g (1,63 mmol) der Beispiolverbindung 6 gegeben. Das Reaktionsgemisch wurde für 16 h gerührt, dann wurde abfiltriert und das Filtrat auf 10 ml aufkonzentriert. Köhlen der Lösung auf -30°C ergab 0,81 g Kristalle. Aus der Mutterlauge konnte weitere Substanz gewonnen werden.

55 Gesamtausbeute: 1,10 g (57 %).

^1H NMR (360 MHz, CD_2Cl_2): δ 8.80 (d, $J=8.7$ Hz, 1H, qui), 8.75 (d, $J=8.4$ Hz, 1H, qui), 8.0-7.5 (14H, Ph und qui), 7.40 (t, $J=7.5$ Hz, 1H), 7.25 (t, $J=7.7$ Hz, 1H), 6.95 (t, $J=7.3$ Hz, 1H), 6.86 (t, $J=7.6$ Hz, 1H), 6.65 (d, $J=8.4$ Hz, 1H,

EP 0 803 520 A1

qui), 6.34 (d, J=8.6 Hz, 1H qui), 0.26 (s, 9H, SiMe₃), -0.10 (s, 9H, SiMe₃), -0.20 (s, 9H, SiMe₃), -0.31 (s, 9H, SiMe₃).

Beispiel 9

5 Ethylenpolymerisation

10 In einem typischen Experiment wurden 31 mg (0,053 mmol) der Beispielverbindung 8 mit 3,5 ml (5,4 mmol Al) einer 10 gew.-%igen Lösung von Methylalumoxan (MAO) in Toluol bei Zimmertemperatur umgesetzt. Die Lösung wurde mit 31,5 ml Toluol verdünnt, entgast und dann bei Zimmertemperatur unter einen Druck von 1,5 bar Ethylen gesetzt. Nach 30 min wurde die Polymerisation durch Zugabe von methanolischer HCl abgebrochen. Das Polymer wurde isoliert, mit 1 M HCl-Lösung, Wasser und Methanol gewaschen und dann bei 80°C bis zur Gewichtskonstanz getrocknet. Weitere analog durchgeführte Beispiele sind in Tabelle 1 aufgeführt.

15 Tabelle 1

Ethylenpolymerisation:						
Katalysator gemäß Beispiel	Einwaage Katalysator (mg)	MAO-Lösung (ml)	zugesetztes Toluol (ml)	Reaktionszeit (min)	Ausbeute an PE (mg)	η-Wert (dl/g)
4	50	5	20	60	10	11.2
7	41	5	45	25	620	9.1
8	31	3.5	32	25	150	7.3

25 Die η-Werte wurden nach ISO 1628-3 bestimmt.

30 Patentansprüche

1. Übergangsmetallkomplexe der allgemeinen Formel I



I,

35 in der die Variablen die folgende Bedeutung haben:

M Titan, Zirkonium, Hafnium, Vanadium, Niob, Tantal oder ein Seltenerdmetall,

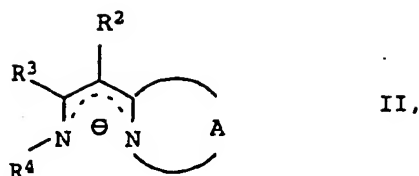
40 X Fluor, Chlor, Brom, Iod, Wasserstoff, C₁-C₁₀-Alkyl, C₆-C₁₅-Aryl oder OR¹,

R¹ C₁-C₁₀-Alkyl, C₆-C₁₅-Aryl, Alkylaryl, Arylalkyl, Fluoralkyl oder Fluoraryl mit jeweils 1 bis 10 C-Atomen im Alkylrest und 6 bis 20 C-Atomen im Arylrest,

45 m 1 oder 2,

n für den Fall, daß M Titan, Zirkonium oder Hafnium bedeutet, eine Zahl 4-m, oder, für den Fall, daß M Vanadium, Niob oder Tantal bedeutet, eine Zahl 5-m, oder, für den Fall, daß M ein Seltenerdmetall bedeutet, eine Zahl 3-m, und

50 L ein Ligand der allgemeinen Formel II



10 wobei

15 A ein Brückenglied, welches zusammen mit dem Stickstoff- und Kohlenstoffatom, an das es gebunden ist, einen fünf- oder sechsgliedrigen, gegebenenfalls substituierten, aromatischen Ring bildet, welcher noch zwei weitere Heteroatome aus der Gruppe Sauerstoff, Schwefel und Stickstoff enthalten kann und mit einem weiteren zwei-, drei- oder vierkernigen iso- oder heteroaromatischen System anelliert sein kann,

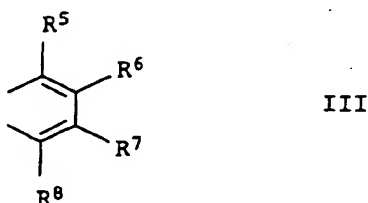
R² Wasserstoff, C₁-C₁₀-Alkyl, C₆-C₁₅-Aryl, Tri-(C₁-C₁₀)alkylsilyl oder Tri-(C₆-C₁₅)arylsilyl,

20 R³ C₆-C₁₅-Aryl-, C₆-C₁₅-Fluoraryl-, C₁-C₁₀-Alkyl- oder C₁-C₁₀-Fluoralkylreste, welche kein Wasserstoff am α-C-Atom tragen und

R⁴ Wasserstoff, C₁-C₁₀-Alkyl, C₆-C₁₅-Aryl, Tri-(C₁-C₁₀)alkylsilyl oder Tri-(C₆-C₁₅)arylsilyl

25 bedeuten.

2. Übergangsmetallkomplexe nach Anspruch 1, in denen A ein Brückenglied der allgemeinen Formel III

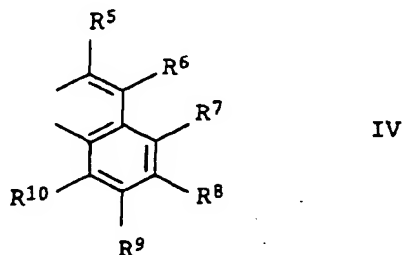


bedeutet, in der die Substituenten

40 R⁵, R⁶, R⁷, R⁸ Wasserstoff, C₁-C₁₀-Alkyl, C₆-C₁₅-Aryl oder entsprechende über Sauerstoff, Schwefel, Stickstoff oder Phosphor gebundene Substituenten, Nitro oder Nitroso,

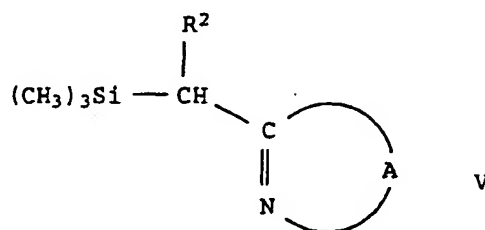
bedeuten.

45 3. Übergangsmetallkomplexe nach Anspruch 1, in denen A ein Brückenglied der allgemeinen Formel IV

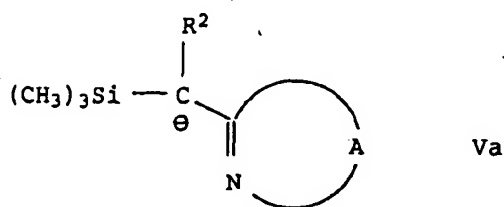


bedeutet, in der die Substituenten R⁵, R⁶, R⁷ und R⁸ die oben genannte Bedeutung und R⁹ und R¹⁰ ebenfalls dies Bedeutung haben.

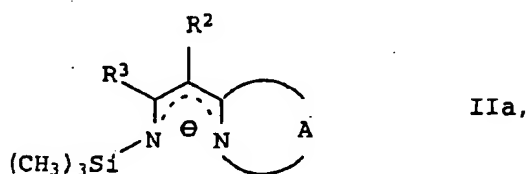
4. Verfahren zur Herstellung der Übergangsmetallkomplexe gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß man eine Verbindung der allgemeinen Formel V



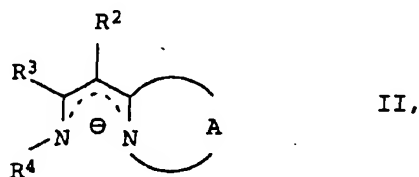
15 mit einer starken Base in das Anion Va



25 überführt, mit einem Nitril R³-CN zum Anion IIa

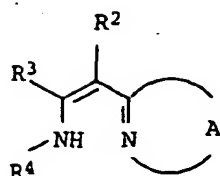


35 umsetzt, gewünschtenfalls die Schutzgruppe (CH₃)₃Si- durch Umsetzung mit einer Verbindung R⁴-Halogen ersetzt und das so erhaltene Anion II



45 mit Übergangsmetallverbindungen der Formel MX_{m+n} umsetzt.

- 50 5. β-Diketimine der allgemeinen Formel IIb



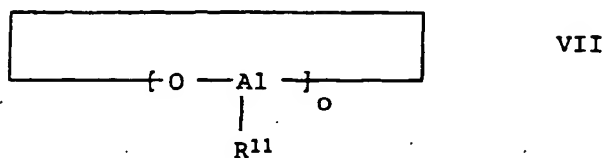
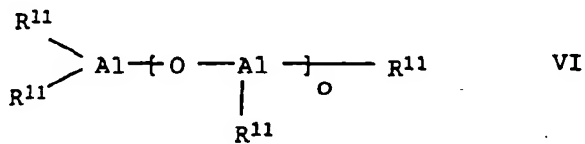
IIb,

in der die Variablen die oben genannte Bedeutung haben.

6. Verwendung von Übergangsmetallkomplexen gemäß den Ansprüchen 1 bis 4 als Katalysatoren zur Polymerisation von Olefinen.
7. Verfahren zur Herstellung von Polymerisaten von C₂-C₁₀-Alk-1-enen bei Drücken von 0,5 bis 3000 bar und Temperaturen von -50 bis 300°C unter Verwendung eines Katalysatorsystems, dadurch gekennzeichnet, daß das Katalysatorsystem als aktive Bestandteile

a) Übergangsmetallkomplexe gemäß den Ansprüchen 1 bis 3 und

b₁) eine offenkettige oder cyclische Alumoxanverbindung der allgemeinen Formeln VI oder VII



in der R¹¹ eine C₁-C₄-Alkylgruppe bedeutet und o für eine Zahl von 5 bis 30 steht und/oder

b₂) kationenbildende Verbindungen enthält.

8. Verwendung der gemäß Anspruch 7 hergestellten Polymerisate von C₂-C₁₀-Alk-1-enen zur Herstellung von Fasern, Folien und Formkörpern.
9. Fasern, Folien und Formkörper, erhältlich aus den gemäß Anspruch 7 hergestellten Polymerisaten als wesentliche Komponente.



Europäisches
Patentamt

EUROPÄISCHER RECHERCHENBERICHT

Nummer der Anmeldung

EINSCHLÄGIGE DOKUMENTE			EP 97105878.9
Kategorie	Kennzeichnung des Dokuments mit Angabe, soweit erforderlich, der maßgeblichen Teile	Betrifft Anspruch	KLASSIFIKATION DER ANMELDUNG (Inv. Cl. 6)
A, D	WO - A - 95/33 776 (SPECS AND BIOSPECS B.V.) * Ansprüche 11, 14-17, 20, 21 *	1-9	C 08 F 10/00 C 08 F 4/64 C 07 C 211/65
A, D	JOURNAL OF ORGANO METALLIC CHEMISTRY, Band 500, 1995 M.F. LAPPERT et al. "Recent studies on metal and me- talloid bis(trimethylsilyl)- methyls and the transforma- tion of the bis(trimethyl- silyl)methyl into the azaallyl and beta-diketini- mato ligands" Seiten 203-217 * Gesamt *	1-5	
A	JOURNAL OF THE CHEMICAL SOCIETY, CHEMICAL COMMUNICA- TIONS, Nr. 17, September 07, 1994 P.B. HITCHCOCK et al. "Trans- formation of the bis(tri- methylsilyl)methyl into Aza- allyl and Beta-Diketanimato Ligands; the X-Ray Structures of (Li(N(R)C(But)CH(R))) ₂ and (Zr(N(R)C(But)CHC(Ph)N(R))Cl- 3) (R=SiMe ₃) _t " Seiten 2637-2638 * Gesamt *	1-5	RECHERCHIERTE SACHGEBIETE (Inv. Cl. 6) C 07 C 211/00 C 07 F 7/00 C 08 F 4/00 C 08 F 10/00
A	DE - A - 4 218 199 (BASF AG) * Ansprüche 1-3; Beispiele 2-6 *	1-5	
A	DE - C - 4 202 889 (SOLVAY DEUTSCHLAND GMBH) * Ansprüche 13, 14 *	1	
Der vorliegende Recherchenbericht wurde für alle Patentansprüche erstellt.			
Recherchenort WIEN		Abschlußdatum der Recherche 05-08-1997	Prüfer PUSTERER
<p>KATEGORIE DER GENANNTEN DOKUMENTEN</p> <p>X : von besonderer Bedeutung allein betrachtet Y : von besonderer Bedeutung in Verbindung mit einer anderen Veröffentlichung derselben Kategorie A : technologischer Hintergrund O : mündliche Offenbarung P : Zwischenliteratur T : der Erfindung zugrunde liegende Theorien oder Grundsätze</p> <p>E : älteres Patentdokument, das jedoch erst am oder nach dem Anmeldedatum veröffentlicht worden ist D : in der Anmeldung angeführtes Dokument L : aus andern Gründen angeführtes Dokument</p> <p>& : Mitglied der gleichen Patentfamilie, überein- stimmendes Dokument</p>			

EPA Form 1503 01/82